Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 1. 2025. (49-60)



Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir



The Effect of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on AA7075*

Research Article

Erfan Pirhadi nouri[1], Saeed Reza Allahkaram[2], Mehrnaz Gharagozlou[3]

DOI: 10.22067/jmme.2025.89503.1153

1- Introduction

Aluminum alloys are widely recognized for their exceptional properties, including high strength-to-weight ratio, good corrosion resistance, workability, recyclability, and versatile manufacturing methods. These characteristics make them ideal for structural applications in aerospace, transportation, and marine industries. Alloying elements play a crucial role in the corrosion behavior of aluminum alloys. For instance, magnesium enhances the protective oxide film, improving corrosion resistance, as seen in the 5000 series alloys. In contrast, elements like copper can degrade these protective properties. The 7075 aluminum alloy, containing 1.2–2% copper, exhibits outstanding mechanical properties but poor corrosion resistance. To address this, various surface engineering techniques, including anodizing, polymer coatings, sol-gel coatings, and plasma electrolytic oxidation (PEO), have been employed.

Plasma electrolytic oxidation, also known as micro-arc oxidation (MAO), is an environmentally friendly and cost-effective surface modification technique that forms a ceramic oxide layer on aluminum, magnesium, and titanium alloys. This process, which resembles anodizing but operates at higher voltages with plasma discharges, significantly enhances surface characteristics, including hardness, wear resistance, and corrosion resistance. The performance of PEO coatings is influenced by several parameters, including substrate composition, electrolyte composition, and electrical parameters. Among these, electrolyte composition is the most critical, affecting discharge characteristics, coating morphology, and corrosion resistance. Commonly used electrolytes contain silicates, phosphates, or aluminates, which facilitate the formation of PEO coatings. This study investigates the effect of electrolyte composition and concentration on the microstructure and corrosion behavior of PEO coatings on 7075 aluminum alloy, addressing the lack of comprehensive research in this area.

2- Materials and Methods

7075 aluminum alloy samples (5×20×20 mm) were prepared by grinding, degreasing, and ultrasonic cleaning. PEO coatings were applied using a unipolar pulsed current with a constant current density of 35 A/dm[2], frequency of 1000 Hz, duty cycle of 50%, and duration of 5 minutes. Four different electrolytes were used, as detailed in Table 1. The process employed a stainless steel cathode and an electrolyte circulation system to regulate temperature and maintain homogeneity. Coating microstructure and elemental composition were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Porosity and micropore size were calculated using ImageJ software, while coating thickness was measured using an eddy current thickness gauge. Corrosion resistance was evaluated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a 3.5% NaCl solution.

3- Results and Discussion

The thickness and microstructure of the PEO coatings were significantly influenced by the electrolyte composition and concentration. Silicate-based electrolytes resulted in thicker coatings compared to phosphate-based ones, attributed to the higher conductivity of silicate electrolytes, which accelerates oxide layer formation. The addition of phosphate to silicate electrolytes reduced porosity, as observed in the S5P5 coating. The SEM micrographs revealed a typical porous morphology with

*Manuscript received November August 20, 2024, Revised September 10, 2024, Accepted April 11, 2025.

[1] . MSc Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

[2] . Corresponding Author:akaram@ut.ac.ir, Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

*Manuscript received, Revised, Accepted,

[3] . Associate Professor, Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology.

micro-discharge channels, resulting from localized plasma discharges in the PEO treatment. EDS analysis confirmed the incorporation of silicon from the silicate electrolyte into the S10 coating, particularly in the nodular regions, whereas the S5P5 coating showed a reduced presence of silicon. Cross-sectional SEM micrographs of the S5P5 coating demonstrated strong adhesion between the coating and substrate, with no cracks or discontinuities at the coating-substrate interface .EIS results after 24 hours of immersion in 3.5% NaCl solution indicated that the outer porous layer of the coatings provided minimal corrosion resistance, as the corrosive medium penetrated the pores. The inner dense layer was the primary contributor to corrosion resistance. The S5P5 coating exhibited the highest corrosion resistance among the tested samples, followed by the S10, S5, and P5 coatings. This superior performance of the S5P5 coating can be attributed to its lower porosity and more compact structure, which hindered the penetration of corrosive agents. While thicker coatings, such as S10, generally provide better corrosion resistance by delaying the penetration of corrosive media, excessive porosity can undermine this benefit by creating pathways for aggressive ions. These findings highlight the trade-off between coating thickness and porosity in determining corrosion resistance .

Table 1. Electrolytes composition

Sample	Na_2SiO_3 (g/l)	$(NaPO_3)_6$ (g/l)	KOH (g/l)
S5	5	0	2
P5	0	5	2
S10	10	0	2
S5P5	5	5	2

4- Conclusion

This study demonstrated that electrolyte composition and concentration significantly influence the structure and corrosion resistance of PEO coatings on 7075 aluminum alloy. Higher electrolyte concentrations and silicate content increased coating thickness, while phosphate additives reduced porosity. The S5P5 coating, with balanced thickness and low porosity, exhibited the best corrosion resistance, followed by the S10, S5, and P5 coatings. These results underscore the importance of optimizing electrolyte composition to achieve PEO coatings with enhanced corrosion resistance.



مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



تاثیر الکترولیت بر ریزساختار و خواص خوردگی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵*

مقاله پژوهشی

عرفان پیرهادی نوری[۱]   سعیدرضا الهکرم[۲]   مهرناز قراگوزلو[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.89503.1153

چکیده *اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روشی موثر برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ است. الکترولیت یکی از مهمترین عوامل تاثیرگذار روی خواص پوشش حاصل می‌باشد. در این تحقیق جهت بررسی تاثیر الکترولیت، پوشش‌دهی توسط اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) در الکترولیت‌های سیلیکاتی، فسفاتی و سیلیکاتی-فسفاتی بر روی آلیاژ AA7075 انجام شد. ضخامت پوشش‌ها توسط ضخامت‌سنج ادی‌کارنت اندازه‌گیری شد. مشخص شد که افزایش غلظت سیلیکات موجب افزایش سرعت رشد پوشش می‌شود. با افزایش غلظت سیلیکات از ۵ به ۱۰ گرم بر لیتر، ضخامت پوشش از ۷ به ۱۴/۵ میکرومتر رسید. ریزساختار و عناصر تشکیل‌دهنده پوشش‌های حاصل توسط SEM مجهز به آشکارساز EDS بررسی شد. مشخص شد حضور فسفات سدیم در الکترولیت، ضمن کند کردن سرعت رشد پوشش، منجر به کاهش ۱۰/۶ درصدی تخلخل آن نیز می‌شود. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها در محلول ۳/۵ درصد NaCl توسط آزمون EIS ارزیابی شد. مشاهده شد |Z| برای پوشش سیلیکاتی-فسفاتی نسبت به پوشش سیلیکاتی ۸۹ درصد بیشتر است. بنابراین الکترولیت سیلیکاتی-فسفاتی با توجه به تخلخل کمتر بهترین خواص خوردگی را نشان داد.*

واژه های کلیدی آلومینیم ۷۰۷۵، پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، خوردگی.

The Effect of Electrolyte on the Microstructure and Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on AA7075

Erfan Pirhadi Nouri   Saeed Reza Allahkaram   Mehrnaz Gharagozlou

Abstract *Plasma electrolytic oxidation (PEO) is an effective method to improve the corrosion resistance of 7075 aluminum alloy. Electrolyte plays a crucial role in determining the properties of the final coating. In this research, the effect of electrolyte on plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings formed on AA7075 alloy in silicate, phosphate, and silicate-phosphate electrolytes was investigated. The thickness of the coatings was measured by an Eddy-current thickness gauge. It was found that increasing the concentration of silicate increases the growth rate of the coating. Increasing the silicate concentration from 5 to 10 g/L led to a coating thickness increase from 7 to 14.5 µm. The microstructure and constituent elements of the coatings were examined by SEM equipped with an EDS detector. The presence of sodium phosphate in the electrolyte slows the coating's growth rate and reduces its porosity by 10.6 percent. The corrosion resistance of coatings was evaluated in 3.5% NaCl solution by EIS test. It was found that |Z| is 89% higher for the silicate-phosphate coating than the silicate coating. Silicate-phosphate electrolyte showed the best corrosion resistance behavior due to its lower porosity.*

Keywords AA7075, Plasma Electrolytic Oxidation, Corrosion.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۵/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱/۲۴ می‌باشد.

(۱) دانشجو کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران.

(۲) نویسندهٔ مسئول: استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران.

(۳) دانشیار گروه نانو فناوری پژوهشگاه رنگ.

Email: akaram@ut.ac.ir

مقدمه

آلیاژهای آلومینیم خواص مطلوبی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی نسبتا مناسب، کارپذیری، قابلیت بازیافت و وجود روش‌های تولید گوناگون اشاره کرد [1]. این آلیاژها به واسطه خواص ذکر شده به یکی از بهترین گزینه‌ها برای استفاده در سازه‌ها در صنایع هوافضا، حمل و نقل و صنایع دریایی تبدیل شده‌اند و همچنین مدت زیادی است که در سازه‌های مهندسی از جمله قطعات ساختاری هواپیما استفاده می شوند. با توجه به اینکه هواپیماها در طول زمان کارکرد به دلیل رطوبت، باران، دما، روغن و آب نمک در معرض محیط های خورنده طبیعی قرار می‌گیرند، مستعد به خوردگی خواهند بود [2]. عناصر آلیاژی نقش مهمی در خواص خوردگی آلیاژهای آلومینیم دارند. برخی از عناصر مانند منیزیم خاصیت محافظ فیلم اکسیدی را با تشکیل اکسیدهای مخلوط تقویت می‌کنند. به همین دلیل آلیاژهای سری ۵۰۰۰ مقاومت در برابر خوردگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. از سوی دیگر، عناصر خاصی مانند مس این ویژگی های محافظتی را تضعیف خواهند کرد. آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ که حاوی ۱/۲ تا ۲ درصد مس است، با وجود اینکه خواص مکانیکی بی نظیری ارائه می‌دهد اما مقاومت به خوردگی ضعیفی از خود نشان می‌دهد [3]. برای افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود خواص سطحی این آلیاژ روش‌های مختلف پوشش‌دهی و مهندسی سطح مانند روش‌های آبکاری، پوشش‌های پلیمری، کاشت یونی (Ion implantation)، پوشش‌های سل–ژل، پوشش‌های تبدیلی، رسوب‌نشانی شیمیایی بخار (Chemical vapor deposition) (CVD)، رسوب‌نشانی فیزیکی بخار (Physical vapor deposition) (PVD)، رسوب‌نشانی اسپری سرد (Cold spray deposition)، آندایزینگ و اسپری حرارتی به کار برده شده است [4,5].

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (Plasma electrolytic oxidation) (PEO) که همچنین به نام اکسیداسیون میکرو قوس (Micro arc oxidation) (MAO) نیز شناخته می‌شود یک فرایند اصلاح سطح نسبتا جدید، مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست است که منجر به ایجاد لایه اکسیدی سرامیکی بر روی سطح آلیاژهایی مانند تیتانیم، منیزیم و آلومینیم که قابلیت تشکیل دادن لایه‌ی غیرفعال روی سطح خود را دارند می‌شود. طبیعت این روش تا حدودی شبیه به آندایزینگ است، با این تفاوت که در این روش به علت ایجاد ولتاژهای بالا، پدیده تخلیه پلاسما رخ می‌دهد. تحقیقات زیادی نشان داده است که پوشش PEO مزایای ذاتی زیادی از جمله سختی قابل توجه، چسبندگی عالی به زیرلایه و توانایی بهبود مقاومت سایشی و مقاومت به خوردگی را دارا می‌باشد. کارایی و خواص این پوشش به وسیله‌ی چندین پارامتر کنترل می‌شود. این پارامترها شامل جنس فلز زیرلایه، ترکیب الکترولیت، حالت جریان و متغیرهای الکتریکی می‌شود که به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [6-9]. ترکیب الکترولیت مهمترین پارامتر اثرگذار بر مشخصات تخلیه، ولتاژ و جریان شکست و در نتیجه ویژگی‌های ساختاری پوشش ازجمله اندازه، شکل و توزیع حفره، ضخامت پوشش، ترکیب پوشش و مقاومت به خوردگی پوشش تشکیل شده است [10,11]. ترکیب پایه الکترولیت مورد استفاده در فرایند PEO اغلب از یک هیدروکسید و یک نمک که می‌تواند سیلیکات‌ها، فسفات‌ها و یا آلومینات‌ها باشد، تشکیل شده است. ترکیبات بالا به راحتی اجازه رسیدن ولتاژ به ولتاژهای جرقه‌زنی را می‌دهند و مناسب‌ترین الکترولیت‌ها برای تشکیل پوشش توسط فرایند PEO هستند [12]. فتاح الحسینی و همکاران [13] تاثیر غلظت فسفات سدیم در الکترولیت بررسی کردند. افزایش غلظت فسفات سدیم از ۵ به ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل افزایش رسانایی الکترولیت باعث کاهش ولتاژ شکست، کاهش اندازه و شدت جرقه‌ها، کاهش اندازه و تعداد میکروحفرات و افزایش فشردگی و یکنواختی ساختار پوشش شد که در نهایت موجب افزایش قابل توجه مقاومت به خوردگی لایه‌های داخلی و خارجی پوشش شد. اما افزایش بیشتر غلظت فسفات سدیم از ۱۰ به ۲۰ گرم بر لیتر باعث افزایش اندازه و تعداد میکروحفرات به علت افزایش اندازه و شدت جرقه‌ها شد که در نهایت موجب کاهش مقاومت در برابر خوردگی شد. قاسمی و همکارانش [12] طی پژوهشی آلیاژ منیزیم AM50 را در الکترولیت‌های سیلیکاتی، فسفاتی و آلومیناتی در شرایط یکسان پوشش دادند. مشخص شد که پوشش سیلیکاتی دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است که می‌تواند نتیجه‌ی تعداد کمتر منافذ باز و ضخامت بیشتر این پوشش

باشد.

با توجه به فقدان مطالعات کافی در خصوص تأثیر الکترولیت بر پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر غلظت و ترکیب الکترولیت بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، طراحی و اجرا گردید.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ با ابعاد ۵×۲۰×۲۰ میلی‌متر و با ترکیب شیمیایی مطابق ۰) به عنوان زیرلایه برای فرایند پوشش‌دهی استفاده شد. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی با کاغذ سنباده کاربید سیلیسیم تا شماره ۱۵۰۰، توسط دستگاه التراسونیک در استون چربی زدایی شده و با آب مقطر شست‌وشو داده شدند و در هوای گرم خشک شدند. فرایند پوشش‌دهی با استفاده از جریان تک قطبی پالسی با چگالی جریان ثابت ۳۵ آمپر بر دسی‌مترمربع، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز، دوره‌کاری ۵۰ درصد به مدت ۵ دقیقه انجام شد. در این فرایند از یک کاتد به جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ استفاده شد و زیرلایه به آند دستگاه متصل گردید. در این پژوهش از چهار الکترولیت متفاوت استفاده شد. ترکیب الکترولیت‌ها در ۰) نشان داده شده است. در حین فرایند جهت ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت و به هم خوردن آن از یک پمپ انتقال دهنده الکترولیت و یک مبدل حرارتی استفاده شد. ریزساختار و آنالیز عنصری سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S4160 از شرکت Hitachi مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شد. محاسبه درصد تخلخل و قطر حفرات پوشش با استفاده از نرم‌افزار Image J صورت گرفت. همچنین به منظور اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها از ضخامت‌سنج ادی کارنت GTS8202 محصول شرکت GuoOu استفاده شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. به این منظور از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل نمونه‌ی پوشش‌داده شده به عنوان الکترود کار، یک الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl استفاده شد.

تمامی آزمون‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و توسط دستگاه Solartron 1260 از شرکت AMETEK انجام شد. آزمون‌های امپدانس با اعمال دامنه موج ۱۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز انجام شد. در نهایت جهت تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار ZView استفاده شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده جهت پوشش‌دهی

Al	Cu	Zn	Mg	Fe	Si	Cr	Mn	Ti
Base	۱/۵۵	۶/۰۱	۲/۵۳	۰/۱۹	۰/۰۸	۰/۲۱	۰/۰۲	۰/۰۵

جدول ۲ ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده

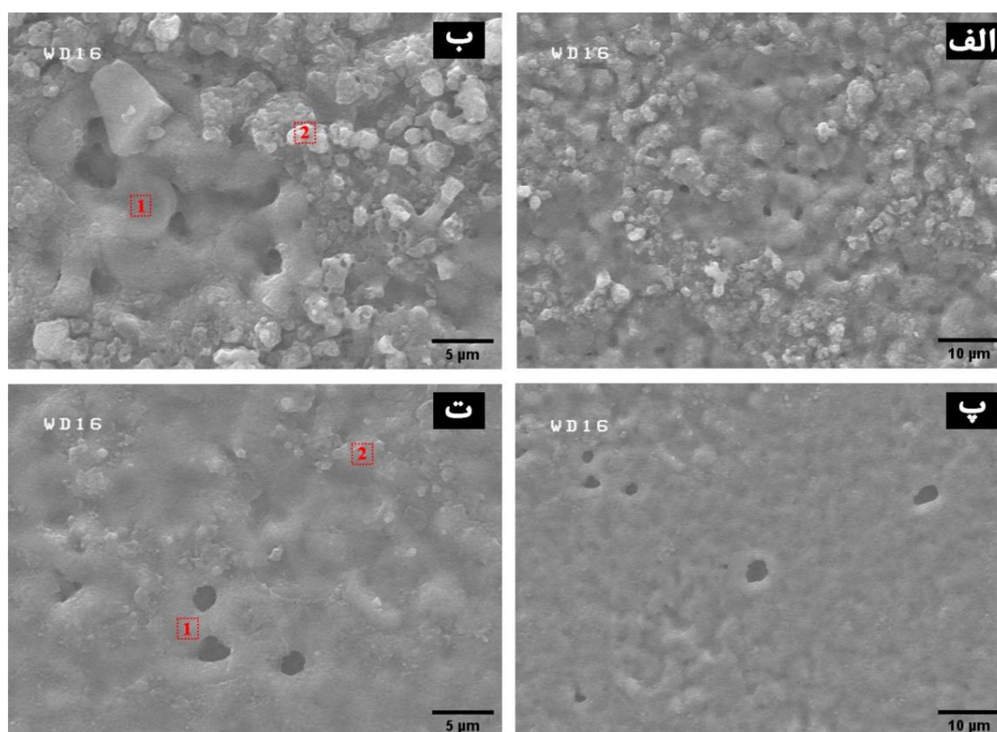
کد نمونه	KOH (g/l)	$(NaPO_3)_6$ (g/l)	Na_2SiO_3 (g/l)
S5	۲	۰	۵
P5	۲	۵	۰
S10	۲	۰	۱۰
S5P5	۲	۵	۵

نتایج و بحث

ضخامت پوشش‌ها که توسط دستگاه ضخامت‌سنج ادی‌کارنت اندازه‌گیری شده است در ۰) گزارش شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت الکترون‌های ثانویه از مورفولوژی سطح پوشش‌های S10 و S5P5 را در ۰) مشاهده می‌کنید. همچنین اندازه میانگین قطر حفرات و درصد تخلخل پوشش بر اساس تصاویر SEM محاسبه شد و نتایج در ۰) ارائه شده است. نتایج آنالیز عنصری EDS نیز از سطح پوشش‌های S10 و S5P5 به ترتیب در ۰) و ۰) ارائه شده است.

جدول ۳ ضخامت‌های پوشش‌های PEO در الکترولیت‌های متفاوت

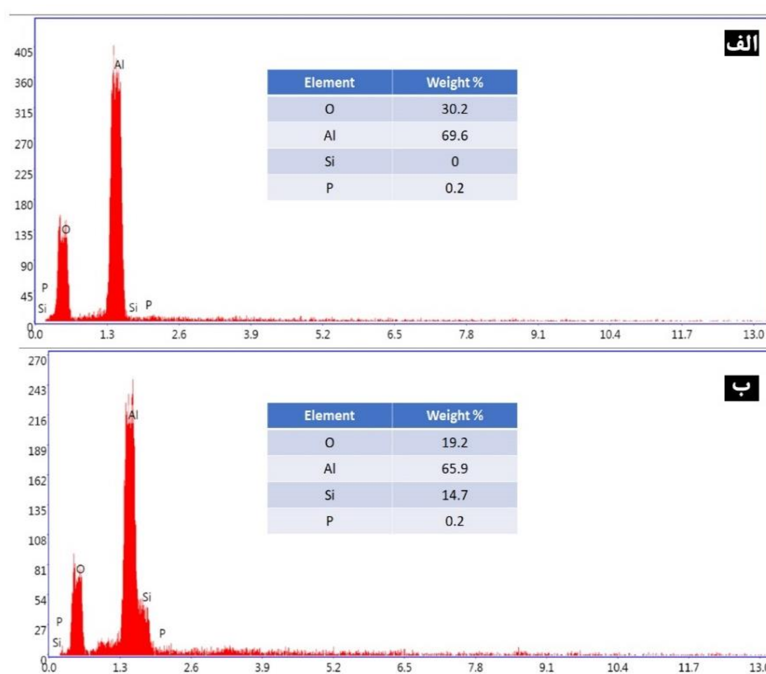
کد نمونه	ضخامت (µm)
S5	۷ ± ۱/۸
P5	۶/۱ ± ۰/۵
S10	۱۴/۵ ± ۲/۲
S5P5	۱۱/۴ ± ۱/۳



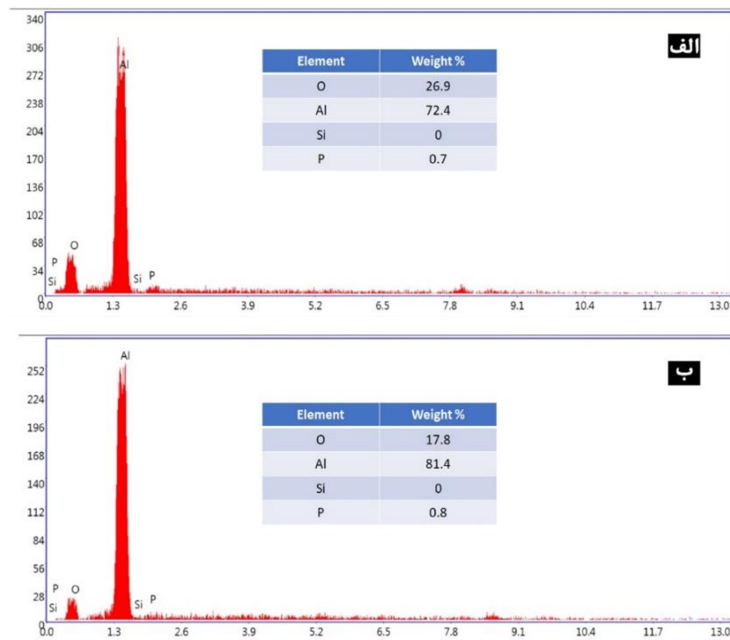
شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش‌ها در الکترولیت (الف) و (ب) S10 (پ) و (ت) S5P5

جدول ۴ میانگین قطر حفرات، درصد تخلخل و محدوده قطر حفرات پوشش‌های S10 و S5P5

کد نمونه	میانگین قطر حفرات (میکرومتر)	درصد تخلخل	محدوده قطر حفرات (میکرومتر)
S10	۱/۳۱	۱۱/۴	۰/۴۷ – ۲/۶۲
S5P5	۲/۵۶	۰/۸	۱/۹۶ – ۴/۳۵



شکل ۲ (الف) آنالیز EDS از نقطه ۱ (ب) آنالیز EDS از نقطه ۲ در شکل ۱–ب



شکل ۳ (الف) آنالیز EDS از نقطه ۱ (پ) آنالیز EDS از نقطه ۲ شکل ۱–ت

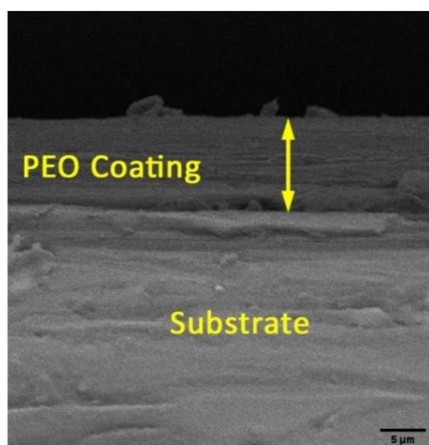
باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان پی برد که ترکیب و غلظت الکترولیت تأثیر قابل‌توجهی بر ضخامت، ریزساختار و ترکیب پوشش و در نهایت مقاومت به خوردگی پوشش دارند. با مقایسه ضخامت دو پوشش S5 و P5 می‌توان نتیجه گرفت سرعت رشد پوشش در الکترولیت سیلیکاتی بیشتر از الکترولیت فسفاتی است. قاسمی و همکاران [12] نیز به این موضوع اشاره کرده‌اند. این موضوع همچنین با مقایسه ضخامت پوشش‌های S10 و S5P5 نیز قابل فهم است. الکترولیت S10 حاوی سیلیکات سدیم بیشتری نسبت به S5P5 است. همین موضوع احتمالا دلیل ضخامت بیشتر پوشش S10 می‌باشد. از طرفی غلظت الکترولیت در دو پوشش S10 و S5P5 بیشتر از دو الکترولیت دیگر است. مشاهده می‌شود که در شرایط فرایندی یکسان افزایش غلظت الکترولیت موجب افزایش ضخامت پوشش خواهد شد. این امر احتمالا به سبب افزایش رسانایی الکترولیت در پی افزایش غلظت الکترولیت می‌باشد. با افزایش غلظت الکترولیت و در نتیجه افزایش رسانایی آن سرعت تشکیل لایه اکسیدی بر سرعت انحلال آندی غلبه کرده و نرخ رشد پوشش افزایش می‌یابد [13]. در مورد پوشش‌های S10 و S5P5 غلظت دو الکترولیت برابر است اما پوشش S5P5 با وجود ضخامت کمتر، تخلخل کمتری نیز نسبت به S10 دارد. افزودن فسفات به الکترولیت و کاهش سیلیکات احتمالا باعث کاهش تخلخل پوشش شده است.

مشخصه بارز پوشش‌های PEO، ساختار متخلخل شامل تعداد زیادی میکروحفرات همراه با ساختارهای گره‌ای و دهانه‌ای است که در تصاویر SEM از سطح پوشش‌ها نیز مشاهده می‌شود [14,15]. حفرات موجود روی سطح پوشش‌ها در واقع همان کانال‌های تخلیه پلاسما هستند که آلومینیم مذاب از طریق این کانال‌ها فوران کرده و به سطح پوشش می‌رسد. جرقه‌های پلاسما باعث ذوب آلومینیم می‌شوند. آلومینیم مذاب از طریق کانال‌های تخلیه به فصل‌مشترک الکترولیت–پوشش می‌رسد و پس از برخورد آلومینیم مذاب با الکترولیت، به سرعت سرد شده و اکسید آلومینیم در این نواحی تشکیل می‌شود. به همین دلیل مطابق با آنالیز عنصری در اطراف نواحی دهانه حفرات فقط عنصر آلومینیم و اکسیژن مشخص شده است. بر روی پوشش S10 تعداد زیادی از ویژگی‌های گره‌ای دیده می‌شود. با توجه به آنالیز عنصری از این نواحی (۰–ب) مشخص شده است که این مناطق حاوی سیلیسیم می‌باشد. این موضوع نشان‌دهنده مشارکت یون‌های موجود در الکترولیت در ترکیب پوشش است. سیلیسیم این ترکیبات از سیلیکات سدیم الکترولیت تامین شده است. در پوشش S5P5 با توجه به کاهش سیلیکات و افزایش فسفات این ویژگی‌ها وجود ندارند و یا به شدت کاهش یافته‌اند. در نتیجه می‌توان اینگونه استنباط کرد که فرایند تشکیل فیلم در PEO نتیجه عمل مشترک اکسیداسیون زیرلایه و رسوب الکترولیت است.

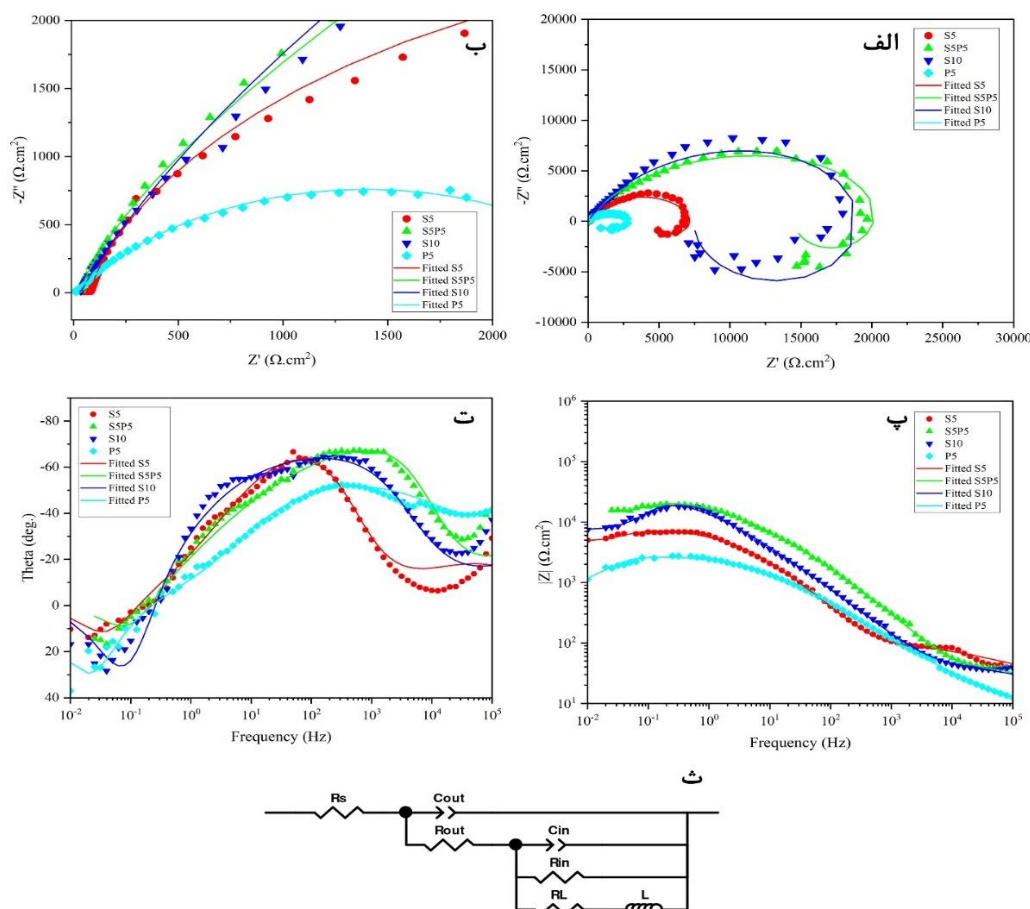
۰) تصویر سطح مقطع پوشش S5P5 را نشان می‌دهد. آنالیز تصویر SEM از سطح مقطع پوشش، ضخامت متوسط ۹/۷

میکرومتری را برای آن تأیید نمود. بررسی این تصاویر نشان‌دهنده پیوند قوی و یکپارچگی کامل بین پوشش و زیرلایه است، به‌گونه‌ای که هیچ‌گونه ناپیوستگی یا تخلخل قابل‌توجهی در فصل مشترک مشاهده نمی‌گردد. یکی از مزیت‌های بارز پوشش‌های PEO، اتصال قوی و مناسب آنها به زیرلایه است. این ویژگی به دلیل ماهیت ذاتی فرایند PEO است که درآن پوشش از خود زیرلایه نشأت می‌گیرد.

جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون EIS استفاده شد. منحنی‌های بدست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در ۰) ارائه شده است. به‌منظور شبیه‌سازی رفتار خوردگی پوشش‌ها و بررسی اجزای آن از مدار معادل نشان داده شده در ۰–ث) استفاده شد و پارامترهای استخراج شده از برازش این منحنی‌ها در ۰) گزارش شده است. در مدار معادل نشان‌داده شده Rs مقاومت الکترولیت بین الکترود مرجع و نمونه است. Rout مقاومت لایه متخلخل خارجی، Rin مقاومت لایه متراکم داخلی، عناصر فاز ثابت Cout و Cin به ترتیب به رفتار خازنی غیر ایده‌آل لایه‌های اکسید بیرونی و داخلی مربوط می‌شوند، RL و L نیز برای تفسیر رفتار القایی در فرکانس‌های پایین است. به دلیل ویژگی غیر ایده‌آل سطح پوشش‌های PEO و متخلخل بودن آن به جای استفاده از خازن از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده می‌شود.



شکل ۴ تصویر SEM از سطح مقطع از پوشش در الکترولیت S5P5



شکل ۵ (الف) و ب) منحنی‌های نایکوئست پ) و ت) منحنی‌های بد–فاز پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl ث) مدار الکتریکی معادل

جدول ۵ داده‌های استخراج شده از منحنی‌های امپدانس برای پوشش‌ها در الکترولیت‌های متفاوت

نمونه	S5	S5P5	S10	P5
Rs (Ω.cm^2)	۲۵/۲۳	۵/۰۸	۱۱/۱۸	$۱/۲۸\times۱۰^{-۵}$
Cout-T (Ω^{-1}.S^n.cm^{-2})	$۲/۳\times۱۰^{-۵}$	$۹/۸۲\times۱۰^{-۶}$	$۱/۱۴\times۱۰^{-۵}$	$۳/۱۸\times۱۰^{-۶}$
Cout-P	۰/۵۵	۰/۵۶	۰/۵۸	۰/۷۱
Rout (Ω.cm^2)	۸۰/۳۳	۴۴/۲۳	۳۳/۱۷	۱۷/۰۳
Cin-T (Ω^{-1}.S^n.cm^{-2})	$۴/۳۲\times۱۰^{-۶}$	$۵/۶۸\times۱۰^{-۷}$	$۴/۰۱\times۱۰^{-۶}$	$۳/۱۹\times۱۰^{-۵}$
Cin-P	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۸۳	۰/۶۲
Rin (Ω.cm^2)	۸۱۳۸	۲۵۷۴۱	۲۵۸۹۴	۲۷۹۵
RL (Ω.cm^2)	۱۱۴۲۶	۲۰۵۸	۱۰۵۱۹	۱۳۴۷
L (H.cm^2)	۵۶۷۱۹	۷۱۰۷۶	۳۴۳۷۸	۱۹۱۲۴
Chi-Sqr	$۲/۰۷\times۱۰^{-۲}$	$۸/۷۴\times۱۰^{-۳}$	$۱/۶۲\times۱۰^{-۲}$	$۶/۲۱\times۱۰^{-۳}$

با توجه به زمان بالای غوطه‌وری نمونه‌ها مشاهده می‌شود که محلول خورنده به منافذ باز و ترک‌های پوشش نفوذ کرده است و عملا تاثیر لایه‌ی متخلخل خارجی پوشش از بین رفته است. این موضوع را می‌توان از مقدار Rout پایین برای تمامی نمونه‌ها استنتاج کرد. این پدیده توسط لو و همکاران [16] نیز گزارش شده است. آن‌ها نیز مشاهده کردند که پس از یک ساعت، محلول آب نمک و یون‌های خورنده کلر به طور کامل درون عیوب لایه بیرونی نفوذ می‌کند. از همان لحظه، لایه بیرونی تقریبا اثری روی امپدانس در فرکانس بالا ندارد. علاوه بر این کاهش امپدانس همراه با ظهور مقادیر منفی در منحنی نایکوئیست نشانه‌ی تماس محلول خورنده با سطح زیرلایه و وقوع حمله موضعی به بستر فلزی است [17].

با مقایسه بین مقادیر Rin و Rout برای تمامی پوشش‌ها به وضوح مشخص است که بیشترین مقاومت پوشش از طریق لایه متراکم داخلی تامین می‌شود. محققین معتقدند که ریزساختارهای فشرده و متراکم، دارای مقادیر CPE-T کمتری در مقایسه با ریزساختارهای متخلخل و معیوب هستند [18,19]. بنابراین مقدار CPE-T می‌تواند نشان‌دهنده سطح تخلخل در پوشش باشد. هرچه تخلخل پوشش بیشتر باشد به معنای سطح واقعی بالاتر و CPE-T بیشتر است. مقدار CPE-P بین صفر و یک متغیر است. اگر سطح به عنوان یک مقاومت عمل کند CPE-P برابر با صفر خواهد بود و اگر به عنوان خازن خالص عمل کند CPE-P یک در نظر گرفته می‌شود، در حالی که مقدار ۰/۵ مدار امپدانس واربورگ را منعکس می‌کند [20]. با توجه به مقادیر Cout-T، کمترین مقادیر که معادل با کمترین تخلخل نیز است به ترتیب برای پوشش‌های فسفاتی P5 و S5P5 به‌دست آمده است که با تصاویر SEM پوشش S5P5 در تطابق است. همچنین با بررسی مقادیر Cout-P و Cin-P می‌توان به زبری و تخلخل بیشتر لایه خارجی نسبت به لایه متراکم داخلی پی برد. هرچه مقدار CPE-P کمتر باشد تخلخل و زبری سطح لایه اکسیدی بیشتر است و از خازن ایده‌آل فاصله بیشتری دارد.

برای مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌ها می‌توان از همبستگی |Z| در فرکانس‌های پایین با مقاومت خوردگی استفاده کرد [14]. با مشاهده نمودار بد–فاز در ۰–پ) می‌توان مشاهده کرد که مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به صورت S5P5>S10>S5>P5 می‌باشد. همچنین |Z| برای نمونه S5P5 ۸۹ درصد نسبت به نمونه S10 بیشتر بود. با توجه به ضخامت پوشش‌ها می‌توان گفت افزایش ضخامت پوشش لزوما باعث بهبود عملکرد خوردگی نمی‌شود. به طور کلی پوشش‌های ضخیم‌تر در برابر نفوذ محلول خورنده مقاوم‌تر هستند و فرایند خوردگی را نسبت به پوشش‌های نازک بیشتر به تاخیر می‌اندازند. اما در مورد پوشش‌های PEO، در عمل تنها ضخامت پوشش نیست که مقاومت خوردگی را تعیین می‌کند، بلکه تعداد کانال‌های تخلیه باز، منافذ و ترک‌ها نیز تعیین‌کننده هستند [14]. از طرفی هنگامی که پوشش ضخیم‌تر می‌شود، قطر کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد زیرا انرژی بیشتری برای عبور جریان از

پوشش ضخیم‌تر مورد نیاز است [21]. در نتیجه می‌توان گفت که یک تقابلی بین تاثیر ضخامت پوشش و تاثیر تخلخل و ریزساختار پوشش روی مقاومت به خوردگی آن وجود دارد. در اینجا پوشش S5P5 با وجود ضخامت کمتر به علت تخلخل کمتر مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش S10 نشان داد. در صورتی که پوشش تخلخل کمتری داشته باشد، در اثر کاهش راه‌های عبور محلول خورنده نفوذ آن به پوشش و زیرلایه سخت‌تر می‌شود که باعث افزایش مقاومت به خوردگی خواهد بود. با مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های S10 و S5P5 با پوشش‌های S5 و P5 می‌توان دریافت که در اینجا ضخامت بیشتر پوشش موجب افزایش مقاومت به خوردگی شده است.

نتیجه‌گیری

تاثیر الکترولیت بر رفتار پوشش‌های PEO روی آلیاژ AA7075 بررسی شد. ترکیب و غلظت الکترولیت نقش مهمی در تعیین خواص پوشش به خصوص مقاومت به خوردگی آن ایفا می‌کند. به طور کلی افزایش غلظت الکترولیت موجب ضخیم‌تر شدن پوشش‌ها شد. همچنین مشاهده شد افزایش سیلیکات سدیم در الکترولیت باعث افزایش سرعت رشد پوشش می‌شود. پوشش حاصل از الکترولیت S5P5، تخلخل کمتری نسبت به پوشش حاصل از S10 داشت. با این حال، سرعت رشد پوشش در الکترولیت S5P5 کندتر بود. با توجه به نتایج آزمون EIS پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl مشخص شد که لایه متخلخل خارجی پوشش تقریبا مقاومتی از خود نشان نمی‌دهند و لایه متراکم داخلی تامین‌کننده مقاومت به خوردگی پوشش است. نتایج نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به صورت S5P5>S10>S5>P5 می‌باشد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که تخلخل پوشش، در کنار ضخامت، تأثیر قابل‌توجهی بر مقاومت به خوردگی پوشش دارد.

واژه نامه

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی	Plasma electrolytic oxidation
ادی‌کارنت	Eddy current
کاشت یونی	Ion implantation
پوشش‌های سل-ژل	Sol-gel coatings
رسوب‌نشانی شیمیایی بخار	Chemical vapor deposition
رسوب‌نشانی فیزیکی بخار	Physical vapor deposition
رسوب‌نشانی اسپری سرد	Cold spray deposition
آندایزینگ	Anodizing
اسپری حرارتی	Thermal spray
اکسیداسیون میکرو قوس	Micro arc oxidation
میکروحفرات	Micropores
التراسونیک	Ultrasonic
میکروسکوپ الکترونی روبشی	Scanning electron microscopy
طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی	Electrochemical impedance spectroscopy
ساختارهای گره‌ای و دهانه‌ای	Nodular and crater structures
تخلیه پلاسما	Plasma discharge
منحنی نایکوئیست	Nyquist plot
منحنی بد-فاز	Bode phase plot
امپدانس واربورگ	Warburg impedance

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] M. A. Wahid, A. N. Siddiquee, and Z. A. Khan, “Aluminum alloys in marine construction: characteristics, application, and problems from a fabrication viewpoint,” *Marine Systems & Ocean Technology*, vol. 15, no. 1, pp. 70-80, 2020. https://doi.org/10.1007/s40868-019-00069-w

[2] T. Dursun, and C. Soutis, “Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys,” *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 56, pp. 862-871, 2014. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.002

[3] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Amsterdam: Elsevier, 2004. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9

[4] K. M. Lee, Y. G. Ko, and D. H. Shin, "Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties," *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 4, pp. S55-S59, 2011. https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.009

[5] W. Liu, J. Yang, Y. Qiu, Y. Liu, and K. Deng, "Titanium carbide's effects on coatings formed on D16T aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 67, no. 1, pp. 48-58, 2020. https://doi.org/10.1108/ACMM-06-2019-2149

[6] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K. U. Kainer, and M. L. Zheludkevich, "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 307, pp. 1165-1182, 2016. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055

[7] M. Aliofkhazraei, D. D. Macdonald, E. Matykina, E. V. Parfenov, V. S. Egorkin, J. A. Curran, S. C. Troughton, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov, T. Lampke, F. Simchen, and H. F. Nabavi, "Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations," *Applied Surface Science Advances*, vol. 5, pp. 100121, 2021. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121

[8] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, and Y. G. Ko, "Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance," *Progress in Materials Science*, vol. 117, pp. 100735, 2021. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735

[9] S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione, T. Jacob, and P. L. Menezes, "Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1375, 2021. https://doi.org/10.3390/nano11061375

[10] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, no. 1, pp. 74-132, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004

[11] M. Molaei, K. Babaei, and A. Fattah-alhosseini, "Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 4, pp. 1164-1186, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.016

[12] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, "The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 9, pp. 1469-1478, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.069

[13] A. Fattah-alhosseini, S. O. Gashti, and M. Molaie, "Effects of Disodium Phosphate Concentration (Na2HPO4·2H2O) on Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on 2024 Al Alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 27, no. 2, pp. 825-834, 2018. https://doi.org/10.1007/s11665-018-3124-1

[14] S. Ignjatović, C. Blawert, M. Serdechnova, S. Karpushenkov, M. Damjanović, P. Karlova, D. C. F. Wieland, M.

Starykevich, S. Stojanović, L. Damjanović-Vasilić, and M. L. Zheludkevich, “Formation of multi-functional TiO2 surfaces on AA2024 alloy using plasma electrolytic oxidation,” *Applied Surface Science*, vol. 544, pp. 148875, 2021. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148875

[15] C. Jiang, Y. Wang, S. Wang, Y. Zou, J. Ouyang, D. Jia, and Y. Zhou, “Growth characteristics and properties of plasma electrolytic oxidation coatings produced in different electrolytes on SiCp/Al composite,” *Materials Characterization*, vol. 205, pp. 113344, 2023. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113344

[16] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, “Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO2 particles,” *Electrochimica Acta*, vol. 187, pp. 20-33, 2016. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033

[17] E. Akbari, F. Di Franco, P. Ceraolo, K. Raeissi, M. Santamaria, and A. Hakimizad, “Electrochemically-induced TiO2 incorporation for enhancing corrosion and tribocorrosion resistance of PEO coating on 7075 Al alloy,” *Corrosion Science*, vol. 143, pp. 314-328, 2018. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.037

[18] H. Fakhr Nabavi, M. Aliofkhazraei, and A. Sabour Rouhaghdam, “Morphology and corrosion resistance of hybrid plasma electrolytic oxidation on CP-Ti,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 322, pp. 59-69, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.035

[19] A. Hakimizad, K. Raeissi, M. A. Golozar, X. Lu, C. Blawert, and M. L. Zheludkevich, “The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al2O3 and Al2O3/TiO2 nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, pp. 208-221, 2017. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.068

[20] Y. G. Ko, S. Namgung, and D. H. Shin, “Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 2525-2531, 2010. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.055

[21] Z. Shahri, S. R. Allahkaram, R. Soltani, and H. Jafari, “Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy,” *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, no. 2, pp. 431-440, 2020.